

- (54) PRODUCTION OF PURIFIED RNA-BINDING PROTEIN AND METHOD FOR MEASURING ANTI-RNA-BINDING PROTEIN ANTIBODY  
 (11) 4-198200 (A) (43) 17.7.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-325850 (22) 28.11.1990  
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) TAKASHI HAYASHI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. C07K15/18,C07K3/02,C07K3/24,G01N33/564

**PURPOSE:** To specifically and efficiently fractionate the subject protein useful as an antigenic reagent, etc., for autoantibody tests from other proteins or ingredients by extracting an RNA-binding protein from an animal tissue, etc., and subjecting the resultant RNA-binding protein-containing extract to specific treatment.

**CONSTITUTION:** An RNA-binding protein is initially extracted from an animal tissue, cultured cell or its processed substance and bivalent metallic ions (preferably Zn<sup>2+</sup>) are added to the resultant extract to agglutinate and deposit the RNA-binding protein. The agglutinated and deposited RNA-binding protein is then separated from other soluble proteins and a chelating agent (preferably an ethylenediaminetetraacetate) is subsequently added to redissolve the separated RNA-binding protein. The RNA-binding protein is preferably extracted by using an extracting buffer solution prepared by adding an inhibitor for proteolytic enzymes thereto twice at a physiological salt concentration. Furthermore, zinc chloride is preferably used for adding the bivalent metallic ions.

- (54) MOLDING OF UTRAHIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE  
 (11) 4-198201 (A) (43) 17.7.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-321038 (22) 27.11.1990  
 (71) KOMATSU LTD (72) KATSUTOSHI SAKASHITA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. C08F2/54,C08F8/00,C08F110/02

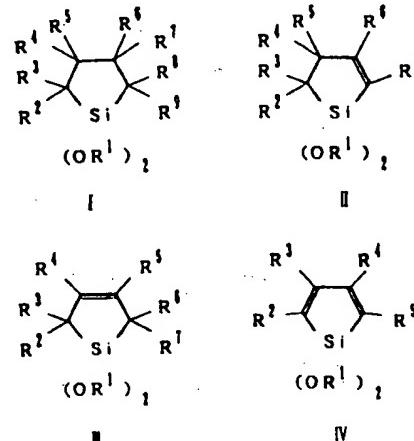
**PURPOSE:** To obtain a molding excellent in tensile strength, abrasion resistance, etc., in good mold ability by mixing an ultrahigh-molecular-weight polyethylene with a reactive low-molecular-weight compound, molding the mixture, and irradiating the molding with an electromagnetic radiation or electron beams to react them.

**CONSTITUTION:** An ultrahigh-molecular-weight polyethylene of an average molecular weight of 1,000,000 or above is homogeneously mixed with a reactive low-molecular-weight compound (e.g. a liquid rubber). The obtained blend is molded by, e.g. extrusion molding, and the molding is irradiated with an electromagnetic radiation or electron beams to effect a reaction such as polymerization between the low-molecular compounds themselves, or grafting, crosslinking or the like between the low-molecular-weight compound and the ultrahigh-molecular-weight polyethylene. As a result, a molding of the ultrahigh-molecular-weight polyethylene having excellent properties can be produced in good moldability.

- (54) CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION  
 (11) 4-198202 (A) (43) 17.7.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-324975 (22) 27.11.1990  
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) MASAKI FUSHIMI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. C08F4/654,C08F10/00

**PURPOSE:** To provide a catalyst for olefin polymerization which can give a highly stereoregular polymer in high yields by mixing a solid catalyst component consisting essentially of Ti, Mg and halogen with an organoaluminum compound and a specified organosilicon compound.

**CONSTITUTION:** At least one compound selected from among saturated and unsaturated five-membered organosilicon compounds represented by formulas I, II, III and IV (wherein R<sup>1</sup> is a hydrocarbon residue; and R<sup>2</sup> to R<sup>9</sup> are each a hydrocarbon residue, H or the like) (e.g. 1, 1-dimethoxy-2-phenylsilacyclopentane) is combined with a solid catalyst component essentially consisting of titanium, magnesium and halogen and an organoaluminum compound (e.g. triethylaluminum) to produce a catalyst for polymerizing an olefin (e.g. propylene).



## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-198201

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>C 08 F 2/54  
8/00  
110/02

識別記号

MDT  
MJA

府内整理番号

8215-4 J  
8016-4 J  
9053-4 J

④公開 平成4年(1992)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑥発明の名称 超高分子量ポリエチレンの成形方法

⑦特 願 平2-321038

⑧出 願 平2(1990)11月27日

⑨発明者 坂下 勝敏 神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究所内  
 ⑩発明者 内藤 良弘 神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究所内  
 ⑪出願人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号  
 ⑫代理人 弁理士 米原 正章 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

超高分子量ポリエチレンの成形方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンに反応性を有する低分子化合物を添加して均一に混合したブレンド物を成形し、次いで、得られた成形品に電磁波又は電子線を照射することにより低分子化合物間又は低分子化合物と超高分子量ポリエチレンとの間に反応を起こさせ、最終的に優れた物性を有する成形品を得ることを特徴とする超高分子量ポリエチレンの成形方法。

(2) 前記電磁波が、波長 $10^{-15} \sim 10^{-4}$ cmの範囲にあるγ線、X線、紫外線又は可視光線のいずれかである請求項1に記載の方法。

(3) 成形方法として押出成形又は射出成形を用いる請求項1又は2に記載の方法。

(4) 電磁波又は電子線の照射により低分子化合物間又は低分子化合物と超高分子量ポリエチ

ンとの間に起こる反応が、低分子化合物の単独重合反応、低分子化合物の超高分子量ポリエチレンへのグラフト化反応、低分子化合物による超高分子量ポリエチレン間の架橋反応のいずれかである請求項1乃至3のいずれか一項に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、超高分子量ポリエチレンの成形方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

超高分子量ポリエチレンは、その分子量が大であるが故に、溶融時の粘度が極めて高く、押出成形については特定の条件下でのみ可能であり、また射出成形については不可能な状態であった。従って、通常は、圧縮成形した単純形状物を機械加工して各種の部品を製作しているため、生産性が悪く、コストが高くなるという問題があった。

この問題を解決する方法、すなわち、超高分子

子量ポリエチレンの溶融粘度、流動性を改善し、押出成形や射出成形を可能とする方法として、各種の低分子化合物を添加する方法が提案されている。例えば、特開昭60-1245号公報には、分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンに芳香族化合物、芳香族化合物誘導体、及びそれらのハロゲン化合物の群よりなる化合物のうち少なくとも1種類と脂肪族のC<sub>12</sub>～C<sub>32</sub>カルボン酸塩とが配されてなる超高分子量ポリエチレン組成物が開示されており、また、特開昭62-96547号公報には平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレン及び1,4-ジフェニルブタジエンを含有する超高分子量ポリエチレン組成物が開示されている。

#### [発明が解決しようとする課題]

前記した従来技術では、溶融粘度、流動性の改善に主眼が置かれており、確かに低分子化合物を添加することにより溶融粘度、流動性が改善され、押し出しや射出の成形性は向上するが、物性の低下は避けられなかった。逆に、物性を

子化合物を添加しただけでは、確かに溶融粘度、流動性が改善され、押出成形性や射出成形性は向上するが、物性の低下は避けられないという問題を解決したものである。

すなわち、反応性を有する低分子化合物を超高分子量ポリエチレンに添加し、均一に混合して溶融粘度、流動性を改善したブレンド物を得、これを用いて成形した成形品に電磁波又は電子線を照射して、低分子化合物間又は低分子化合物と超高分子量ポリエチレンとの間に反応を起こさせ、これにより物性の低下を防ぐものである。

本発明の超高分子量ポリエチレンの成形方法は、ブレンド物の調製、成形及び成形品の後処理の3つの工程からなっている。

#### A) ブレンド物の調製

まず、ブレンド物は、市販の粉末状の超高分子量ポリエチレンに反応性を有する低分子化合物を所定量添加した後、均一に混練して調製する。この反応性を有する低分子化合物は、後の

保持しようとすると、低分子化合物の添加量が少量に限定され、成形性はほとんど改善されないという問題があった。

従って、本発明の目的は、この成形性と物性の両方を満足する超高分子量ポリエチレンの成形方法を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段]

本発明によれば、前記目的を達成するために、平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンに反応性を有する低分子化合物を添加して均一に混合したブレンド物を成形し、次いで、得られた成形品に電磁波又は電子線を照射することにより低分子化合物間又は低分子化合物と超高分子量ポリエチレンとの間に反応を起こさせ、最終的に優れた物性を有する成形品を得ることを特徴とする超高分子量ポリエチレンの成形方法が提供される。

#### [発明の作用及び態様]

本発明の超高分子量ポリエチレンの成形方法は、従来技術の問題点、すなわち、簡単に低分

成形工程で高温にさらされるため、熱により重合、架橋反応を起こすものは成形性を著しく低下させるので好ましくなく、むしろ電磁波や電子線の照射により反応を起こすものが望ましい。また、溶融粘度や流動性を改善し、押し出しや射出の成形性を向上させる必要があるため、基本構造はポリオレフィン系であることが望ましい。もちろん、界面活性剤をさらに添加することにより、超高分子量ポリエチレンと低分子化合物の相溶性を向上させることも可能である。このようにして選定された低分子化合物は、超高分子量ポリエチレンと均一に混練されてブレンド物となる。混練方法としては、ロール、ニアーダー、バンパリーミキサー等の一般的な混練装置の使用が可能であり、必要により、超高分子量ポリエチレンの熱分解、劣化が起こらない範囲の温度に加熱して相溶性をさらに向上させることが可能である。このようにして、望ましくは通常の汎用プラスチック又はエンジニアリングプラスチックの押し出し又は射出の最適成

・ 形粘度相当の粘度、例えば 200℃でそれぞれ  $10^3 \sim 10^6$  ポアズ（押出成形の場合）、 $10^6 \sim 10^9$  ポアズ（射出成形の場合）（いずれも剪断応力  $5 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup> の場合）のブレンド物を調製する。ここまでは、反応性を有する低分子化合物を用いる以外は従来の成形方法と同じである。

#### B) 成形

次に、前工程で得られたブレンド物を用いて成形を行うが、これは、前工程において押出成形及び射出成形にそれぞれ対応した最適粘度のブレンド物が既に調製されているので、超高分子量ポリエチレンの耐熱劣化性が低いことに注意する以外は、ポリエチレン等汎用プラスチックの通常の押出成形及び射出成形それぞれの成形条件と同様の条件で行なうことができる。

#### C) 成形品の後処理

最後の後処理工程は、成形品に電磁波又は電子線を照射することにより、反応性を有する低分子化合物に単独重合を起こさせるか、あるいは

上する。

成形品の後処理は、押出成形では、成形品の冷却中あるいは冷却後に処理装置を押出成形機とライン接続して行なう。また、射出成形の場合は、個々に行ってもよいし、型から取り出した後、まとめて多数個同時に行ってもよい。なお、後処理装置は電磁波又は電子線を照射できる炉タイプのものが望ましいが、押出成形では押出成形機のライン末端に組み込んでもよい。また、照射には波長が  $10^{-15} \sim 10^{-14}$  cm の範囲にある電磁波（ $\gamma$ 線、X線、紫外線、可視光線）のいずれか又は電子線を用いる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

##### 実施例 1

分子量 100 万以上の超高分子量ポリエチレン 100 重量部と液状ゴム 100 重量部とを V 型ミキサーで 100℃にて攪拌混練した組成物

は、この反応性を有する低分子化合物と超高分子量ポリエチレンとの間に反応を起こせるものであり、これによって、成形したままの状態では低分子化合物の添加により低下した物性を上記反応により補強する。すなわち、物性を改善するための反応は 3 種類あり、より具体的には、まず 1 つは、反応性を有する低分子化合物が単独重合する場合である。すなわち、反応終了後は 2 つのポリマーがランダムに混合した状態になる。2 つ目は、低分子化合物が 1 個の官能基を有しており、外部から活性エネルギー線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンの主鎖又は側鎖と反応してグラフト化する場合である。そして 3 つ目は、低分子化合物が 2 個以上の官能基を有しており、外部から活性エネルギー線を照射することにより、低分子化合物をなかだちとして超高分子量ポリエチレン間に架橋が形成される場合である。これらの 3 種類の方法のいずれでも、単純に低分子化合物を添加しただけのものに比べて成形品の物性は向

をサンプルとして、高化式フローテスタ (200℃、剪断応力  $5 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>) を用いて粘度測定を行い、さらにノズルから押し出された糸状物及びこれに放射線処理 ( $\gamma$  線、1.0 KeV) をしたもののが引張強度を測定した。

##### 比較例 1

液状ゴムを低分子量ポリエチレンに変えた以外は実施例 1 と同様にして行い、組成物の粘度測定及び押出成形した糸状物の引張強度を測定した。

結果を表-1 に示す。なお、使用した超高分子量ポリエチレンの引張強度（カタログ値）も参考として示す。

表-1

例 No.	低分子化合物	溶融粘度 (P)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
			処理前	処理後
実施例 1	液状ゴム	$2.0 \times 10^4$	100	180
比較例 1	低分子量ポリエチレン	$1.0 \times 10^5$	130	-
(参考)	-	測定不可	220 **	-

\*) カタログ値

上記表-1に示す結果から明らかなように、超高分子量ポリエチレンに液状ゴムを添加混練して成形した段階では引張強度は低下したが、これに放射線処理を施すことにより、超高分子量ポリエチレン単独の引張強度に近い値まで向上した。なお、上記実施例では超高分子量ポリエチレンに対して低分子化合物を1:1の割合で配合したが、低分子量化合物の配合割合は最終成形品の所望の物性値に応じて適宜選定することができる。

## 〔発明の効果〕

以上のように、本発明の超高分子量ポリエチレンの成形方法によれば、まず、超高分子量ポリエチレンに反応性を有する低分子化合物を添加して均一に混合し、溶融粘度及び流動性を改善したブレンド物を得、これを用いて所望の形状に成形する。従って、押出成形や射出成形により容易に成形することができ、成形品の生産性が向上する。この段階では低分子化合物の添加により成形品の物性は超高分子量ポリエチ

ンのそれよりも低下するが、本発明の成形方法によれば、その後さらに、得られた成形品に電磁波又は電子線を照射し、低分子化合物間又は低分子化合物と超高分子量ポリエチレンとの間に反応を起こさせることにより、最終的に引張強度、耐摩耗性、耐衝撃性などの物性に優れた成形品を得ることができる。すなわち、本発明の成形方法によれば、優れた物性を有する超高分子量ポリエチレン成形品を成形性よく製造することができる。

出願人 株式会社 小松製作所

代理人 弁理士 米原正章

弁理士 浜本忠

弁理士 吉田繁喜